

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 620.193.013

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

\_\_\_\_\_ Кружаев В.В.

«\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013

## ОТЧЕТ

### О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.2.1 Плана реализации мероприятий Программы развития  
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

**Разработка конструкционных материалов для жидкосолевого ядерного реактора  
на быстрых нейтронах, реализующего замкнутый ядерный топливный цикл  
(Заключительный)**

Зав.кафедрой ФХМА

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

О.И. Ребрин

Научный руководитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

О.И. Ребрин

Исполнитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

А.В. Абрамов

Екатеринбург 2013

## Реферат

### 1. ФИО автора:

Абрамов Александр Валерьевич / Abramov Aleksander Valerievich

### 2. Аннотация:

Согласно дорожной карте мирового развития атомной энергетики жидкосолевой реактор с пристанционным уран-ториевым ядерно-топливным циклом является одним из шести инновационных реакторных конструкций. Для развития концепции солевого ядерного реактора и ее реализации необходимо осуществить подбор стойких конструкционных материалов в урансодержащих солевых расплавах. Объектами исследования выбраны коррозионностойкие аустенитные сплавы на основе никеля и стали на основе железа. Исследования осуществлены при 750 °С в электролите NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> и NaCl–KCl–UCl<sub>4</sub> с содержанием урана 1 и 6 мас.%. Определены скорости коррозии исследуемых материалов в расплаве после 30 часов выдержки. Показано, что все исследуемые материалы, за исключением суперсплава Hastelloy N, подвергаются структурным изменениям и, как следствие, межкристаллитной коррозии. По границам зерен у большинства никелевых сплавов в процессе выдержки образуются избыточные интерметаллические мю-фазы, а у аустенитных сталей 12X18H10T и 03X17H14M3 – карбиды хрома, что приводит к образованию микрогальванопар и последующему растворению их анодных зон. Сделаны выводы о применимости материалов в расплавах и их перспективах использования.

According to the technology roadmap for Generation IV nuclear energy systems molten salt reactors (MSR) with on-site uranium-thorium nuclear fuel cycle is one of six innovative reactor types. Practical realization of MSR relies on construction materials stable in uranium- and thorium-containing salt melts. Corrosion-resistant alloys based on nickel and steels based on iron were chosen for the present study. Corrosion tests were performed in NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub>, NaCl–KCl–UCl<sub>4</sub> (1, 6 wt. % uranium) melts at 750 °C. The corrosion rates of the studied materials were determined after 30 h of exposure in the melt. It was shown, that all studied materials, except Hastelloy N super alloy, were subjected to structural changes and, as a consequence, to intergranular corrosion. Excessive intermetallic mu-phases were formed along the grain boundaries in nickel based alloys, and chromium carbides in 12Kh18N10T and 03Kh17N14M3 austenitic steels. The formation of excessive phases leads to the appearance of microgalvanic pairs with subsequent dissolution of their anodic zones. Conclusions about possibility and prospects of application of studied materials in melts were made.

### 3. Ключевые слова:

Жидкосолевой реактор, коррозия, хлоридные расплавы, уран, пассивация

Molten salt reactor, corrosion, chloride melts, uranium, passivation

4. Тема отчета:

Разработка конструкционных материалов для жидкосолевого ядерного реактора на быстрых нейтронах, реализующего замкнутый ядерный топливный цикл

Design of construction materials for fast neutron molten salt reactors with closed nuclear fuel cycle

## Содержание

Введение .....	5
Основная часть.....	6
1 Структура и состав сплавов в состоянии поставки .....	6
1.1 Никелевые сплавы .....	6
1.2 Аустенитные стали на основе железа.....	8
2 Коррозия в урансодержащих расплавах.....	9
2.1 Коррозия никелевых сплавов в урансодержащих расплавах .....	9
2.2 Пассивация никелевых сплавов в урансодержащих расплавах .....	10
2.3 Коррозия аустенитных сталей в урансодержащих расплавах.....	12
3 Спектроэлектрохимическое исследование коррозии сплавов .....	17
4 Электрохимическое изучение коррозионной стойкости сталей.....	20
Заключение.....	22
Литература .....	23
Апробация работы.....	25
Приложение.....	26

## Введение

В ходе работы выполнены гравиметрические испытания коррозионной устойчивости сплавов в расплавах NaCl–KCl, NaCl–KCl–UCl<sub>n</sub> (n= 3, 4) при 750 °С при рабочей температуре 750 °С. В качестве объектов исследования выбраны никелевый коррозионностойкий сплав ХН65МВУ (аналог Inconel 686), никелевые коррозионностойкие сплавы семейства Хастеллой: Hastelloy N, Hastelloy G35, Hastelloy C2000, Hastelloy B-3, никелевый жаропрочный сплав Nicrofer 6020-hMo производства ThyssenKrupp VDM (аналог Inconel 625), коррозионностойкие аустенитные стали на основе железа 12Х18Н10Т и 03Х17Н14М3. Химический состав рассматриваемых материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав исследуемых сталей согласно [1, 2, 3] (1)  
и рентгенофлуоресцентному спектральному анализу РФСА (2), мас. %

Марка стали		Ni	Fe	Cr	Mo	W	Mn	C	Si	Другие
ХН65МВУ	1	осн.	≤0.5	14.5-16.5	15-17	3.0-4.5	≤1.0	≤0.02	≤0.01	≤0.02 S ≤0.035P
	2	64	—	16	16	5	—	—*	—	—
Hastelloy N	1	осн.	5	7	16	≤0.50	≤0.8	≤0.08	≤1	≤0.35Cu
	2	71	4	8	16		0.7	—*	0.4	—
Hastelloy G35	1	осн.	≤2	33	8	—	≤0.5	≤0.05	≤0.6	≤0.4 Al
	2	57	1	34	8	—	—	—*	—	0.3 Al
Hastelloy C2000	1	осн.	3	23	16	—	1.0	0.01	0.08	1.6 Cu
	2	59	1	23	16		0.4	—*	0.00	1.1 Cu
Hastelloy B-3	1	осн.	1.5	1.5	28.5	≤3	≤3	≤0.01	≤0.1	≤0.5 Al
	2	69	1.5	1.6	26.7	0.4	0.5	—*	0.1	0.2 Al
Nicrofer 6020	1	осн.	≤5	20-23	8-10	—	≤0.5	≤0.03	≤0.5	3.2-4.2 Nb+Ta
	2	60	5	21.5	8	—	—	—*	0.4	3.6 Nb
12Х18Н10Т	1	9-11	осн.	17-19	0.5	—	2	5C-0.8	≤0.8	≤0.8 Si
	2	9	71	18.2		—	1.2	—*	0.36	0.4 Si
03Х17Н14М3	1	13-15	осн.	16-18	2.5-3.1	—	1-2	≤0.03	≤0.4	≤0.02 S ≤0.035P
	2	13.1	65	17.5	2.1	—	1.6	—*	0.5	—

\* содержание углерода методом РФСА не определяли по причине высокой погрешности.

## **Основная часть**

### **1 Структура и состав сплавов в состоянии поставки**

Образцы исследуемых сплавов в состоянии поставки подвергнуты рентгенофлуоресцентному спектральному микроанализу, усредненные результаты анализов приведены в таблице 1. Количественное определение углерода с помощью энергодисперсионного и волнового микроанализа имеет погрешность до 30 %, поэтому данные по содержанию в сплавах углерода в табл. 1 не приводятся. При анализе полученных данных необходимо учитывать, что состав сплавов может изменяться в зависимости от партии, компании–изготовителя, а также качества выплавки и исходной обработки сплава.

#### **1.1 Никелевые сплавы**

Нами проведен металлографический и рентгеновский микроанализ поверхности образцов всех сплавов в состоянии поставки. На рисунке 1 приведены снимки микроструктуры поверхности никелевых сплавов. Практически для всех материалов характерно присутствие в объеме избыточных первичных фаз. Фазы светлого цвета образованы интерметаллическими соединениями, основой которых является молибден, избыточный по отношению к твердому раствору Ni–Cr–Mo, имеющему аустенитную структуру. Фазы темного цвета являются неметаллическими включениями (оксиды, нитриды, сульфиды, карбонитриды) и образуются в процессе раскисления или выплавки сплавов. Первичные фазы, представляющие собой индивидуальные зерна и расположенные беспорядочно, в том числе транскристаллитно, не являются негативным явлением для металлических материалов. Однако в ряде случаев, например на образцах сплава ХН65МВУ, обнаруживаются очаги зарождения избыточных микрофаз по границам зерен (рис. 2). Данные фазы являются нежелательными, т.к. при термическом воздействии способны расти вдоль границ зерен и вызывать фазовую неоднородность сплавов. При контакте таких материалов с галогенидными расплавами можно ожидать образования гетерогенных и концентрационных микрогальванопар, например гальванопара: избыточная фаза|расплав|зерно сплава. При растворении анодных зон данных микрогальванопар наблюдается протекание межкристаллитной коррозии.

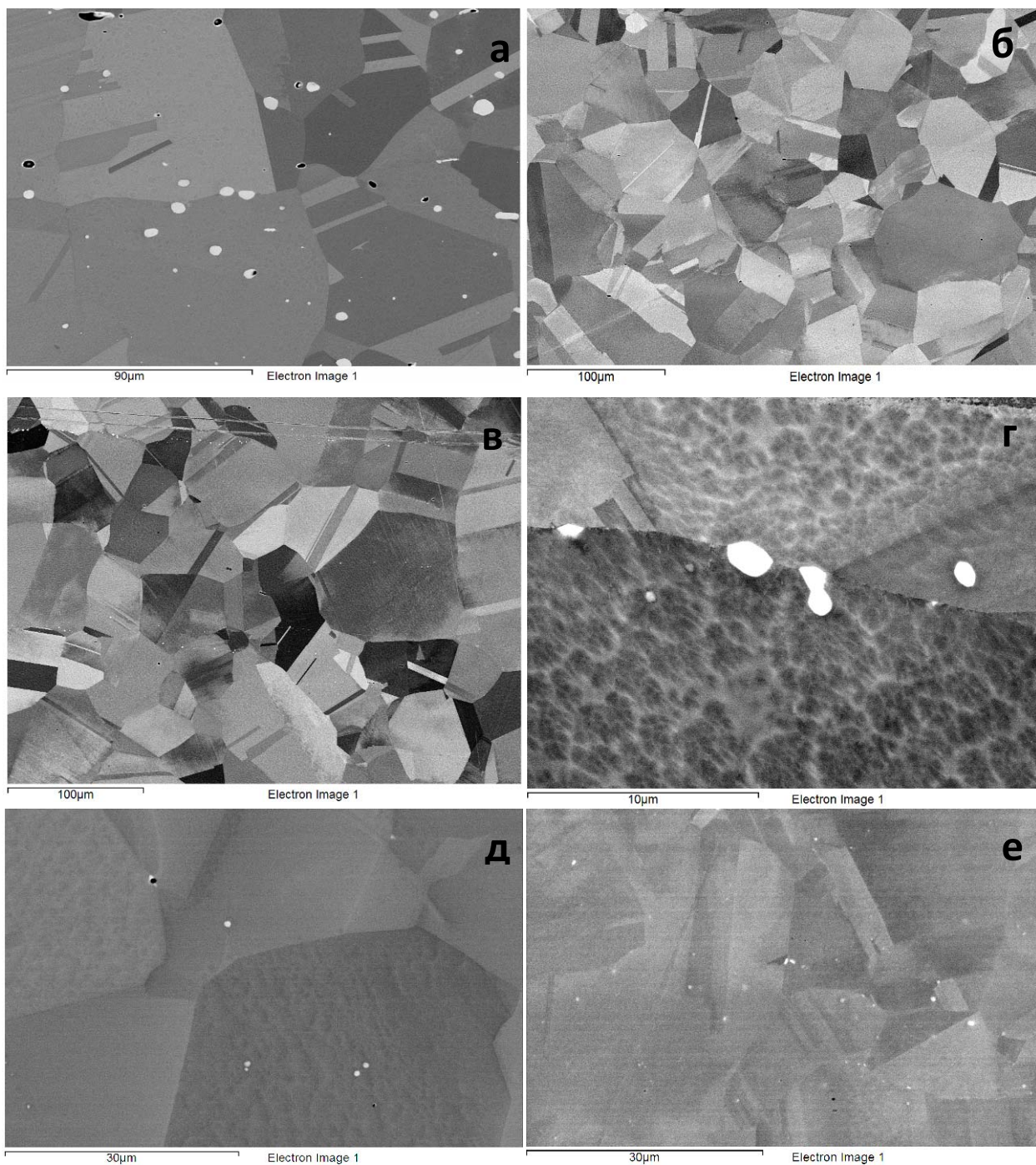


Рис.1. Микроструктура никелевых сплавов в состоянии поставки  
 (а – Hastelloy N, б – Hastelloy C2000, в, г – Hastelloy G35, д – Hastelloy B-3,  
 е –Nicrofer 6020-hMo)



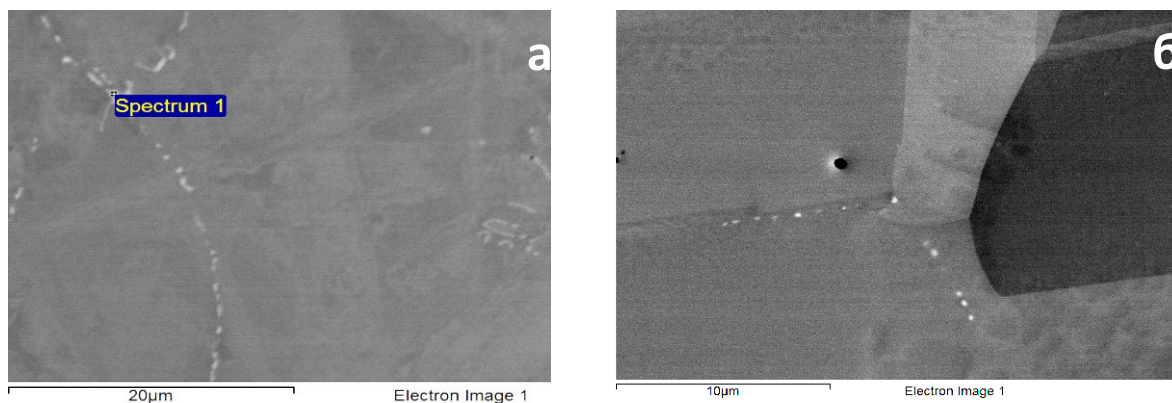


Рис. 2. Образование первичных фаз по границам зерен в сплавах в состоянии поставки (а – XH65MBU, б – Hastelloy B-3)

### 1.2 Аустенитные стали на основе железа

На рисунке 3 приведены снимки микроструктуры аустенитных сталей марок 12X18H10T и 03X17H14M3 в состоянии поставки. Основной фазой является  $\gamma$ -твердый раствор никеля и хрома в железе. На поверхности и в объеме стали присутствуют избыточные фазы карбидов, нитридов и карбонитридов титана (рис. 4). Площадь титансодержащих фаз не превышает  $(0.3 \pm 0.09)$  % от общей площади структуры.

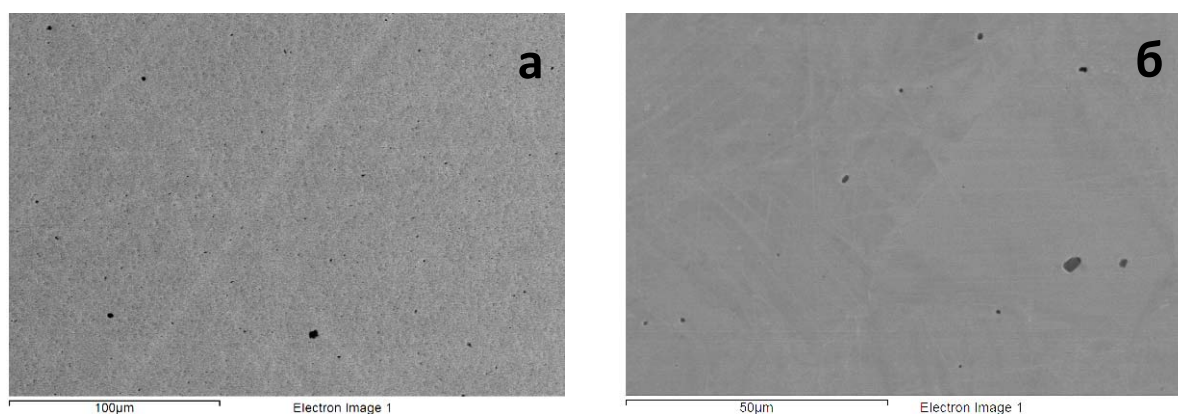


Рис. 3. Микроструктура сталей 12X18H10T (а) и 03X17H14M3 (б) в состоянии поставки

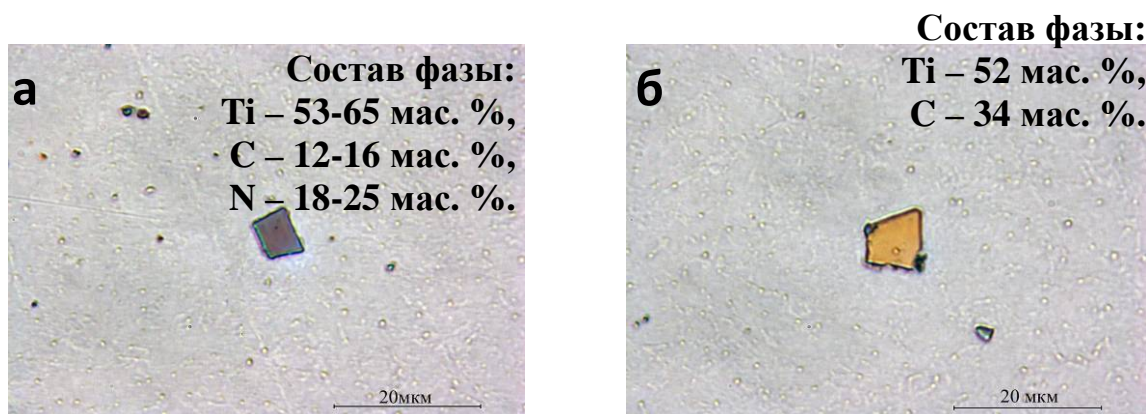


Рис. 4. Зерна карбонитрида (а) и карбида (б) титана в объеме стали 12X18H10T



## 2 Коррозия в урансодержащих расплавах

### 2.1 Коррозия никелевых сплавов в урансодержащих расплавах

Скорости коррозии исследуемых материалов после 30 часов выдержки в урансодержащих расплавах при 750 °С приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Скорости коррозии ( $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ) материалов в хлоридных расплавах, содержащих уран

Расплав	Hastelloy G35	Hastelloy C2000	Hastelloy N	HastelloyB-3	Nicrofer 6020
NaCl–KCl–UCl <sub>3</sub> (U 1%)	0.19±0.06	0.18±0.07	0.28±0.10	0.38±0.08	0.48±0.08
NaCl–KCl–UCl <sub>3</sub> (U 6%)	0.29±0.07	0.36±0.06	0.39±0.11	2.62±0.16	1.43±0.17
NaCl–KCl–UCl <sub>4</sub> (U 6%)	1.67±0.12	1.22±0.11	—*	—*	—*

\* коррозионное поведение сплавов в данных средах не исследовалось

Из приведенных данных видно, что с увеличением концентрации урана и его степени окисления скорости коррозии сталей и сплавов увеличиваются. Это свидетельствует об электрохимическом характере процесса взаимодействия рассматриваемых материалов с солями.

Никель-хром-молибденовые сплавы состоят преимущественно из электроположительных молибдена и никеля, что обеспечивает данным материалам значительную электрохимическую стойкость в сравнении со сталями аустенитного класса на основе железа. Однако продолжительное термическое воздействие приводит к существенным структурным изменениям в никелевых сплавах. По границам зерен данных материалов образуются избыточные фазы (рис. 5), предположительно  $\mu$ -фазы [4].

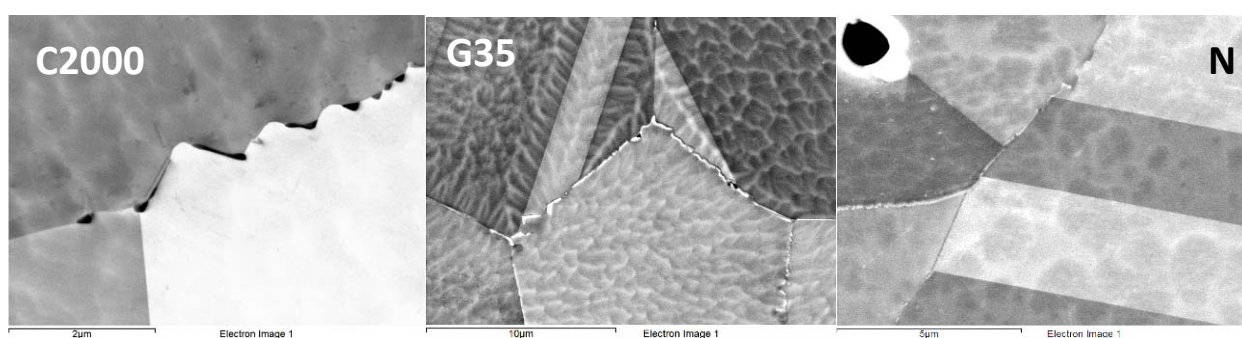


Рис. 5. Вторичные фазы никелевых сплавов семейства Hastelloy после 30 ч выдержки в урансодержащих расплавах

В результате этих процессов при длительном контакте с электролитом развивается процесс межкристаллитной коррозии (рис. 6). Это происходит в результате формирования по границам зерен гетерогенных микрогальванопар интерметаллид|зерно [5]. Помимо этого возможно образование концентрационных микрогальванопар в результате падения вдоль границ зерен концентрации компонентов, образующих интерметаллиды.

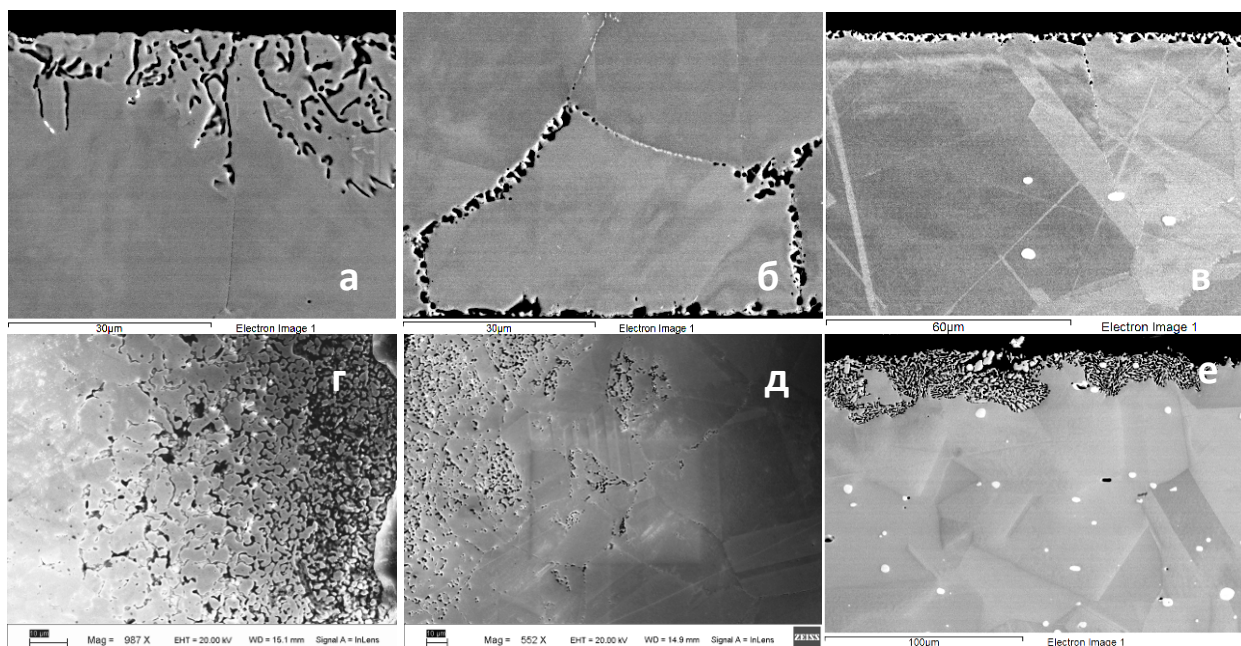


Рис. 6. Межкристаллитная коррозия сплавов (а, г – Hastelloy G35, б, д – Hastelloy C2000, в, е – Hastelloy N) после 30 ч выдержки в NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> (U – 1 мас.%(а-в), U – 6 мас.%(г-е))

В отличие от сплавов Hastelloy G35 и Hastelloy C2000 суперсплав Hastelloy N менее подвержен разрушению. Коррозия материала протекает преимущественно за счет окисления его наиболее электроотрицательных компонентов, а именно, хрома и железа. При определенных условиях данный процесс может привести к образованию на его поверхности плотного и хорошо сцепленного слоя, состоящего в основном из молибдена и никеля.

## 2.2 Пассивация никелевых сплавов в урансодержащих расплавах

В процессе проведения исследований коррозии рассматриваемых никелевых сплавов в урансодержащих расплавах с содержанием урана 1 мас.% было обнаружено, что при контакте с данным электролитом материалы в ряде случаев демонстрируют крайне низкую скорость коррозии (табл. 3). При выдержке этих сплавов в расплавах с концентрацией урана (III, IV) около 6 мас.% данного эффекта не наблюдается, сплавы подвергаются межкристаллитной коррозии.

Таблица 3 – Скорости коррозии сплавов (г/(м<sup>2</sup>·ч)) в урансодержащих расплавах после 30 часов контакта

Сплавы	NaCl-KCl-UCl <sub>3</sub> (U 1 мас.%)
Hastelloy B-3	0.02±0.001
Hastelloy N	0.06±0.01
Hastelloy 2000	0.06±0.01
XH65MBU	0.031±0.004

Металлографический анализ образцов, демонстрирующих anomalously низкие скорости коррозии при выдержке в урансодержащих расплавах, показал, что на поверхности всех сплавов наблюдается образование поверхностного слоя, обогащенного по молибдену (рис. 7).

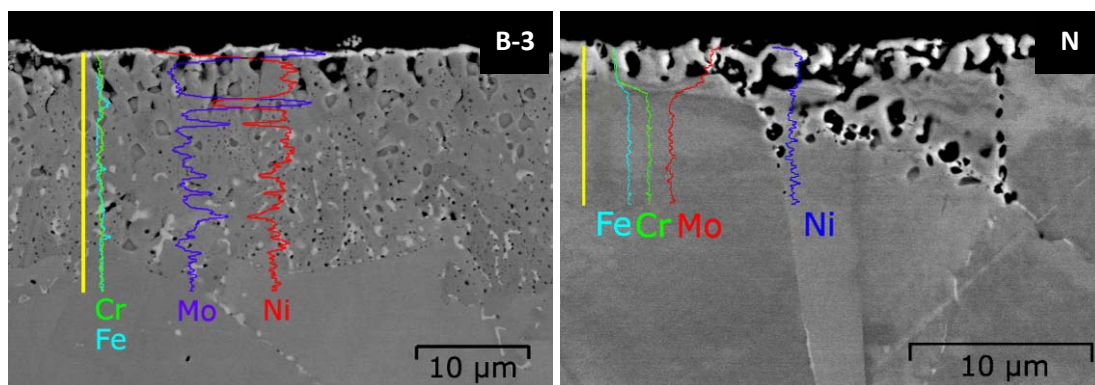


Рис. 7. Структура сплавов после 30 часов выдержки в расплавах NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> (U 1мас.%)

Причина пассивации сплавов при данных условиях предположительно следующая. Ранние исследования коррозионных процессов в хлоридных расплавах показали, что процесс коррозии сплавов в расплавленных электролитах носит электрохимический характер [6, 7]. По этой причине основными продуктами коррозии сплавов являются наиболее электроотрицательные компоненты, такие как хром, марганец и железо [8]. В случае никель-молибденовых и никель-хром-молибденовых сплавов помимо хрома в расплав может переходить никель как более электроотрицательный компонент сплава по сравнению с молибденом. При этом скорость общей коррозии сплавов в урансодержащих расплавах невысокая, т.к. коррозионная активность электролита низкая. В результате сплавы на основе никеля подвергаются медленному окислению, при котором поверхность сплавов обедняется по хрому и никелю и соответственно обогащается по молибдену. Наиболее вероятно, что по причине низкой скорости окисления на поверхности рассматриваемых сплавов формируется сплошной плотный слой, содержащий до 70 мас.% молибдена. Молибден в условиях инертной среды демонстрирует в хлоридных расплавах высокую коррозионную стойкость (табл. 4). Поэтому образующийся молибденовый слой проявляет защитные свойства для исследуемых сплавов. Из этого следует, что в случае воспроизводимости данных результатов и возможности их универсализации, можно говорить о создании уникального и простого способа защиты металлических конструкций от коррозии в галогенидных расплавах.

Таблица 4 – Скорость коррозии молибдена в хлоридных расплавах после 12 часов выдержки

Металл	Cr	Fe	Ni	Mo
$E_{Me}^{*n+}/Me, В [9]$	-1.59	-1.34	-0.97	-0.79
Расплав	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)			
NaCl–KCl	0.90±0.06	0.4±0.1	0.10±0.02	<0.01
NaCl–KCl–UCl <sub>3</sub> (U 1 %)	10.7±0.8	5.1±0.7	0.6±0.1	<0.01
NaCl–KCl–UCl <sub>3</sub> (U 6 %)	—*	—	—	<0.01

\* коррозионное поведение металлов в данных средах не исследовалось

Отсутствие данного эффекта при выдержке сплавов в NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> и NaCl–KCl–UCl<sub>4</sub> с концентрацией урана 6 мас.% можно объяснить повышенной коррозионной активностью солевой среды. В результате выдержки в данной солевой системе на поверхности сплавов также наблюдается обогащение поверхностного слоя молибденом, однако формирующийся слой не является сплошным и не выполняет протекторных функций. Это приводит к окислению материала, а при длительной выдержке к межкристаллитной коррозии (рис. 6).

Таким образом, обнаруженное явление самопассивации никелевых сплавов требует детального изучения и определения условий, при которых данный эффект стабильно воспроизводится. В случае успешного решения этой задачи, может быть предложен простой и эффективный способ защиты от коррозии в солевых расплавах.

### 2.3 Коррозия аустенитных сталей в урансодержащих расплавах

Скорости коррозии аустенитных сталей после 30 часов выдержки в урансодержащих расплавах при 750 °С приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Скорости коррозии (г/(м<sup>2</sup>·ч)) аустенитных сталей в хлоридных расплавах, содержащих уран

Расплавы	12X18H10T	03X17H14M3
NaCl–KCl–UCl <sub>3</sub> (U 1%)	0.4±0.04	0.3±0.06
NaCl–KCl–UCl <sub>3</sub> (U 6%)	2.6±0.3	1.8±0.2
NaCl–KCl–UCl <sub>4</sub> (U 6%)	—	5.5±0.7

После 100 ч контакта аустенитных сталей 12X18H10T и 03X17H14M3 с урансодержащими расплавами наблюдается их избирательное растворение по границам зерен, что указывает на протекание межкристаллитной коррозии в поверхностном слое (рис. 8, 9, 10).

МКК в аустенитных сталях объясняется эффектом сенсibilизации [5, 10-12]. Сенсibilизация сталей – это процесс образования избыточных карбидных фаз по



границам зерен при нагреве и выдержке в интервале температур 450–850 °С. Нагрев аустенитных сталей выше 450-500 °С интенсифицирует образование карбидов хрома по границам зерен сталей. Низкая скоростью диффузии хрома в аустените при высокой подвижности углерода приводит к тому, что в той зоне твердого раствора, содержание хрома становится ниже, чем в объеме зерна. При уменьшении содержания хрома в приграничной к карбидам зоне твердый раствор с обедненной зоной образует концентрационные гальванопары. Обедненные зоны в свою очередь образуют гетерофазные микрогальванопары с карбидами. В результате этого при контакте с агрессивной электропроводящей средой создаются условия для преимущественного коррозионного разрушения анодных зон данных гальванопар, в качестве которых выступают обедненные по хрому зоны.

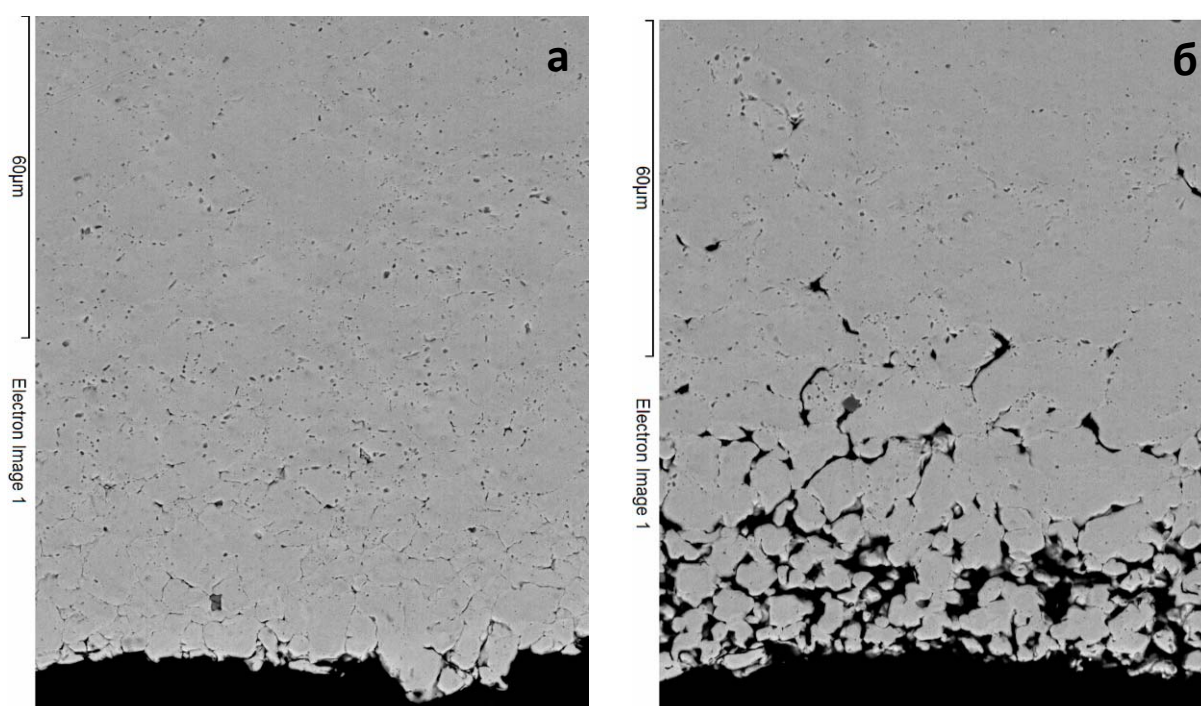


Рис. 8. Микроструктура стали 12X18H10T после 30 ч контакта с расплавом NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> при 750 °С (а, б – различные области шлифа)

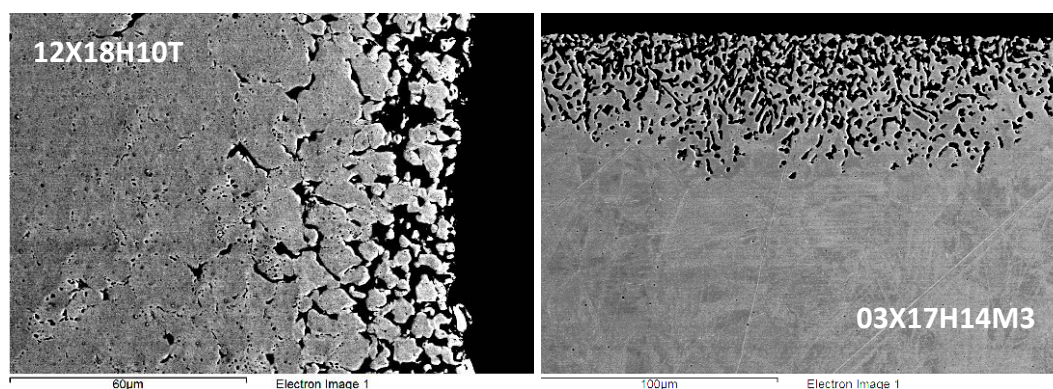


Рис. 9. Коррозия аустенитных сталей после 30 ч выдержки в NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> (U – 6 мас.%)

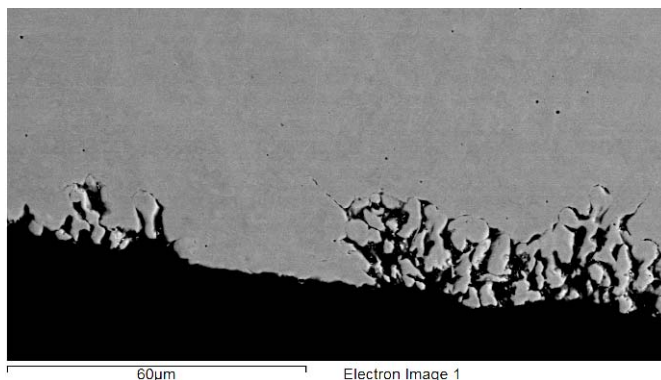


Рис. 10. Микроструктура стали 03X17H14M3 после 30 ч контакта с расплавом NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> при 750 °С

На рис. 11 представлено распределение содержания элементов по направлению, перпендикулярному границе зерна стали 03X17H14M3, на расстоянии 20 мкм от поверхности образца после 30 ч выдержки в NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub>. Видно, что с приближением к границе зерна содержание хрома падает. Содержание никеля и железа увеличивается за счет уменьшения содержания хрома. Отсутствие марганца в поверхностном слое объясняется его низким электродным потенциалом ( $E_{Mn^{2+}/Mn}^* = -2.02$  В [9]), что вызывает его растворение и выход из поверхностного слоя в первую очередь.

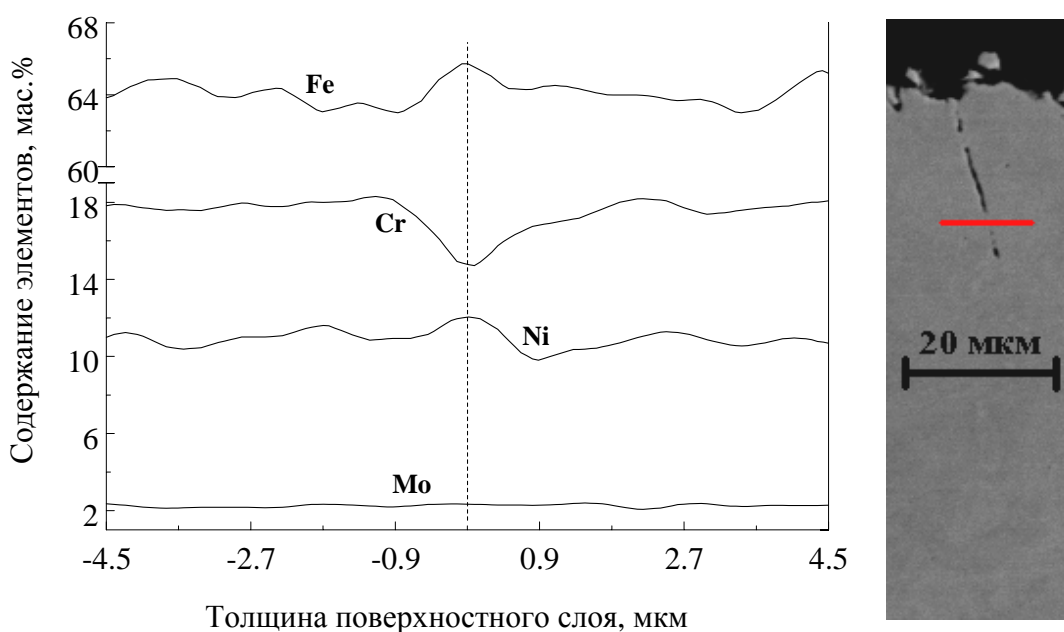


Рис. 11 – Распределение содержания элементов в направлении, перпендикулярном границе зерна стали 03X17H14M3 после 30 ч выдержки в расплаве NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> при 750 °С

На рис. 12 приведено распределение содержания элементов в поверхностном слое стали 12X18H10T. Видно, что по границам стали наблюдается значительное снижение содержания хрома в результате его выхода при карбидообразовании и дальнейшем вытравливании из стали.

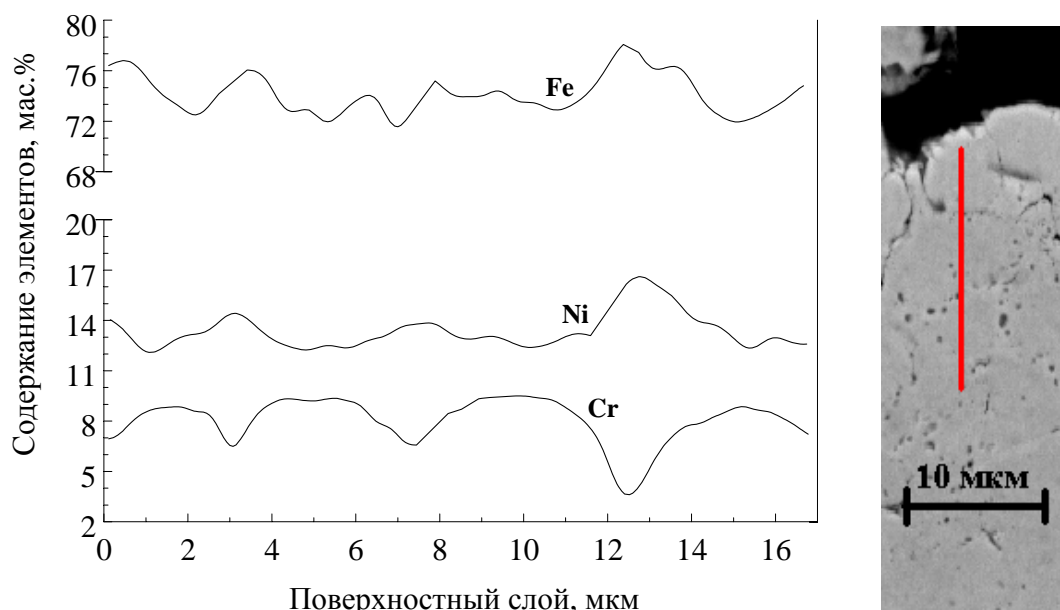


Рис. 12 – Распределение содержания элементов в поверхностном слое стали 12X18H10T после 30 ч выдержки в расплаве NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> при 750 °С

В таблице 6 приведено среднее содержание элементов в поверхностном слое и в объеме исследуемых сталей. Наблюдаемый факт убыли хрома у границы зерен подтверждает протекание там процесса образования микрогальванопар и последующей межкристаллитной коррозии вдоль межзеренного пространства сталей 12X18H10T и 03X17H14M3.

Таблица 6 – Содержание элементов в поверхностном слое и в объеме стали

Марка стали	Объем стали, мас.%						Поверхностный слой, мас.%					
	Fe	Cr	Ni	Mn	Ti	Mo	Fe	Cr	Ni	Mn	Ti	Mo
12X18H10T	70.3	17.3	9.6	1.3	0.6	—	74.8	9.1	14.4	0.7	—	—
03X17H14M3	66.1	17.9	11.5	1.45	—	2.55	67.3	16.1	12.3	1.6	—	2.1

Помимо карбидообразования при сенсibilизации стали 12X18H10T наблюдается образование интерметаллических соединений. Рентгеновский микроанализ показал, что после 30 ч выдержки стали 12X18H10T в расплаве NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> при 750 °С вдоль границ зерен наблюдается образование новых фаз (белые включения) состава 15–18 мас.% Cr, 50–53 мас.% Fe, 7–10 мас.% Ni, 7–8 мас.% Mo, 10–12 мас.% С (рис. 13). Согласно [13] такой состав соответствует сигма-фазе. Наличие углерода объясняется тем, что сигма-фаза находится в контакте с карбидами, либо является их предшественником [14]. Фазы черного цвета имеют следующий состав: 11–12 мас.% Cr, 42 мас.% Fe, 13–15



мас.% Ti, 8 мас.% Ni, 4 мас.% Mo, 18–20 мас.% C. Согласно [15] данные включения являются титансодержащими хи-фазами.

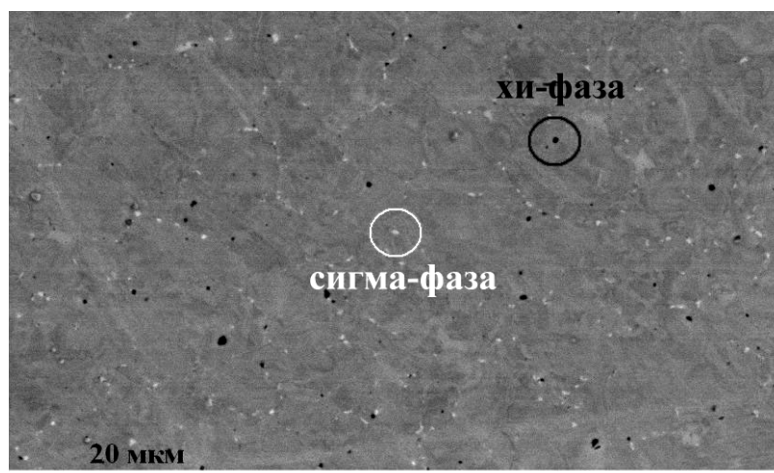
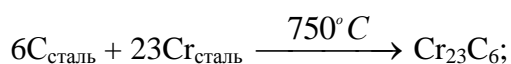


Рис. 13 – Поверхность стали 12X18H10T после 30 ч выдержки в расплаве NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> при 750 °C

На шлифах образцов стали 03X17H14M3 после контакта с электролитом NaCl–KCl–UCl<sub>3</sub> образования интерметаллидов не выявлено, что объясняется низким содержанием в данной стали углерода.

Таким образом, механизм коррозии аустенитных коррозионностойких сталей 12X18H10T и 03X17H14M3 в хлоридных расплавах NaCl–KCl–UCl<sub>n</sub> определяется процессами межкристаллитной коррозии, приводящими к образованию микрогальванопар и последующему растворению их анодных зон. На основании полученных данных предложен следующий механизм коррозии аустенитной стали в расплаве NaCl–KCl–UCl<sub>n</sub>:

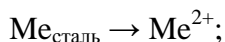
1-й этап – карбидообразование



2-й этап – образование микрогальванопар



3 этап – окисление анодных зон микрогальванопар



где Me<sub>сталь</sub> – компоненты стали, подвергающиеся окислению (Cr, Mn).

Таким образом, аустенитные стали на основе железа являются малоперспективными материалами для их прямого использования в качестве конструкционных материалов. Однако, учитывая их низкую стоимость и доступность, возможно рассмотреть варианты их предварительной термообработки с целью лимитирования образования вторичных фаз по границам зерен.

### 3 Спектроэлектрохимическое исследование коррозии сплавов

На данном этапе сняты электронные спектры поглощения расплавов, полученных в ходе анодного растворения металлов, которые являются основными компонентами сталей и сплавов: хром, железо, молибден, никель, титан, марганец. (рис. 14). С помощью окислительно-восстановительного титрования была определена средняя степень окисления металлов в плавах. На основании оксидиметрических данных и сравнения полученных спектральных кривых с литературными данными по спектрам комплексов перечисленных элементов в  $(\text{Li-K})\text{Cl}_{\text{эвт}}$  или  $(\text{Na-Cs})\text{Cl}_{\text{эвт}}$  [16, 17], можно сделать вывод, что в расплаве образуются соединения никеля(II), хрома(II), молибдена(III), марганца(II) и титана(III). При анодном растворении железа максимумов на ЭСП не зафиксировано (рис. 14а). Однако химический анализ показал, что соединения железа в электролите присутствуют, а средняя степень окисления железа равна двум. Таким образом, можно предположить, что пик поглощения ожидаемого  ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$  электронного перехода  $\text{FeCl}_4^{2-}$  комплекса ( $d^6$ -конфигурация) расположен выше 1500 нм и не попадает в область измерений данной установки.

Анализ вида электронных спектров поглощения и сопоставление с литературными данными [16, 17] показали, что анодное растворение хрома, никеля, молибдена, марганца и титана в  $\text{NaCl-KCl}$  при 750 °C приводит к образованию соответствующих комплексов:  $\text{CrCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NiCl}_4^{2-}$ ,  $\text{MoCl}_6^{3-}$ ,  $\text{MnCl}_4^{2-}$ ,  $\text{TiCl}_6^{3-}$ .

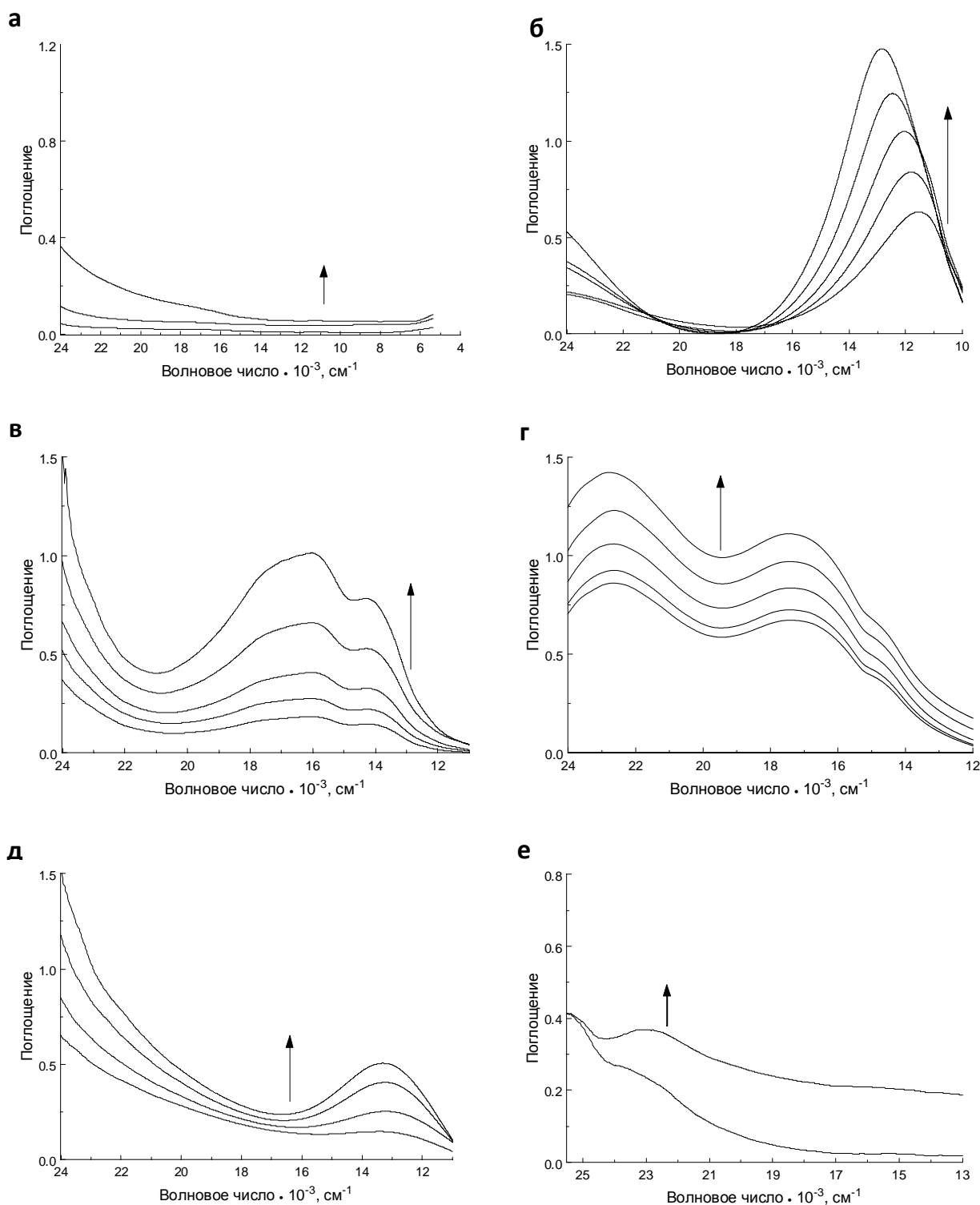


Рис. 14. ЭСП, полученные в ходе анодного растворения основных компонентов сталей в NaCl–KCl при 750 °C: а – Fe, б – Cr, в – Ni, г – Mo, д – Ti, е – Mn.

Данные, полученные в ходе анодного растворения индивидуальных металлов, были использованы для определения продуктов коррозии аустенитных сталей в расплаве и порядка их появления в процессе анодного растворения. Спектроэлектрохимическое исследование анодного окисления нержавеющей сталей 12X18H10Т, 03X17H14МЗ

показало, что в процессе их растворения образуются комплексные ионы хрома  $\text{CrCl}_4^{2-}$  (рис. 15).

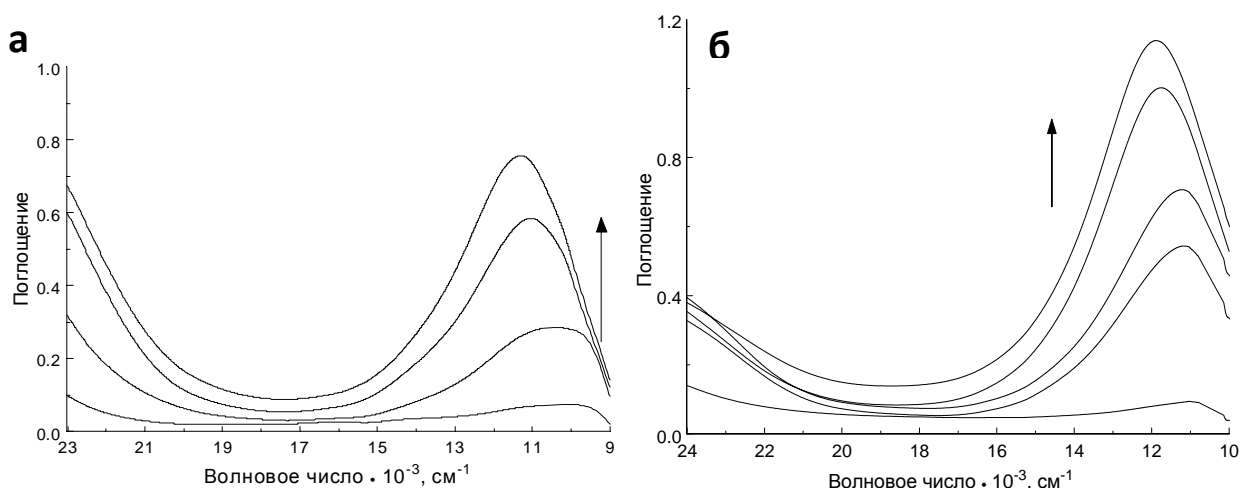


Рис. 15. Спектральные кривые, снятые в ходе анодного растворения сталей 12X18H10T (а) и 03X17H14M3 (б) в  $\text{NaCl-KCl}$  при  $750^\circ\text{C}$ .

Химический анализ плавов позволил установить наличие в электролите ионов железа и марганца. Марганец, как наиболее электроотрицательный компонент стали [9], растворяется одним из первых, но максимум спектра поглощения  $\text{MnCl}_4^{2-}$  находится в области  $23000\text{ см}^{-1}$  и перекрывается полосой переноса заряда в комплексном ионе хрома, концентрация которого в стали на порядок выше. Присутствие ионов железа в расплаве спектроскопически зафиксировано не было, поскольку максимум поглощения ионов  $\text{FeCl}_4^{2-}$  лежит в инфракрасной области (ниже  $6700\text{ см}^{-1}$ ) и не попадает в область измерения использованной установки. Таким образом, основываясь только на данных, полученных спектроскопическим методом, нельзя сделать вывод о порядке растворения исследуемых элементов при анодном окислении сталей. Однако, отсутствие пиков поглощения комплексных ионов  $\text{MoCl}_6^{3-}$ ,  $\text{NiCl}_4^{2-}$ ,  $\text{TiCl}_6^{3-}$  показывает, что эти элементы не переходят в электролит в процессе анодного растворения. Это также подтверждается результатами химического анализа полученных плавов. Тот факт, что такие электроположительные элементы, как никель или молибден не переходят в электролит, указывает на электрохимическую природу процесса коррозии. На следующем этапе исследования планируется получить спектры поглощения расплавов, содержащих ионы переходных металлов, после контакта с изучаемыми сталями и сплавами. Далее посредством хемометрики планируется идентифицировать пики и количественно оценить компоненты, перешедшие в расплав.

#### 4 Электрохимическое изучение коррозионной стойкости сталей

Для определения значений стационарных потенциалов коррозии исследуемых аустенитных сталей на основе железа проведено измерение потенциалов стальных образцов относительно хлорного электрода сравнения в течение 7 ч выдержки в NaCl–KCl при 750 °С. Полученные данные приведены на рис. 16.

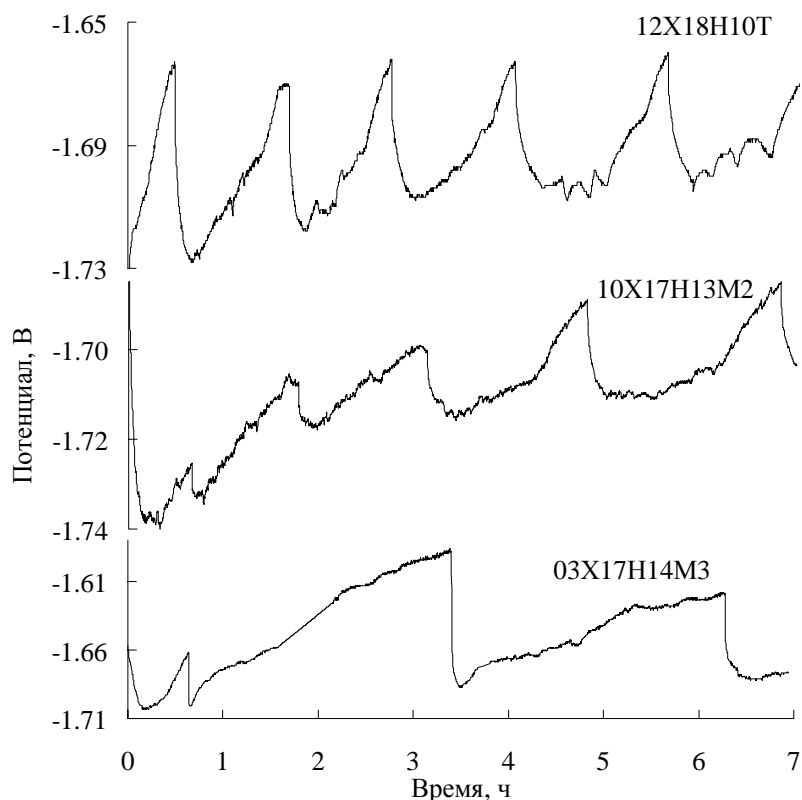


Рис. 16. Изменения потенциалов исследуемых сталей в течение выдержки в NaCl–KCl при 750 °С

Для проверки достоверности полученных данных осуществляли измерения потенциалов с помощью независимых приборов, используя электролит из разных партий. В ходе повторных экспериментов особое внимание уделяли стационарности электрохимической ячейки, исключив возможность влияния непостоянного нагрева печи. Пилообразный циклический характер кривых воспроизводился в каждом эксперименте.

Как видно из рис. 16 на электроде каждой исследуемой стали процессы коррозии в расплавах идут в нестационарном режиме, что подтверждает выводы, сделанные ранее. На полученных кривых наблюдается цикличность пиков. Наблюдаемый эффект весьма интересен, т.к. характеризует процессы, протекающие на электроде. Для объяснения природы происходящих реакций необходимо проведение дополнительных экспериментов. На данном этапе можно выдвинуть предположение, что наблюдаемый эффект связан с протекающими на стали процессами МКК. Предположительно, наблюдаемый характер кривых может быть объяснен циклическими процессами растворения обедненных по хрому зон и последующим выкрашиванием зерен сталей.

На рис. 17 приведены линейные вольтамперограммы исследуемых сталей после 1 и 9 ч выдержки в NaCl–KCl. Характер приведенных вольтамперограмм сталей 12X18H10T, 03X17H14M3 позволяет сделать вывод, что механизм коррозии исследуемых аустенитных сталей идентичен. Отсутствие пиков на кривых свидетельствует о постоянном участии нескольких компонентов сталей в процессе растворения пропорционально их активности в стали. Для всех исследуемых сталей наблюдается понижение плотностей тока на вольтамперных кривых после 9 ч выдержки. Причина этого предположительно заключается в обеднении сталей хромом в результате сенсibilизации. Снижение содержания хрома по границам зерен сталей приводит к уменьшению количества электричества, необходимого для достижения заданных потенциалов при снятии вольтамперограмм.

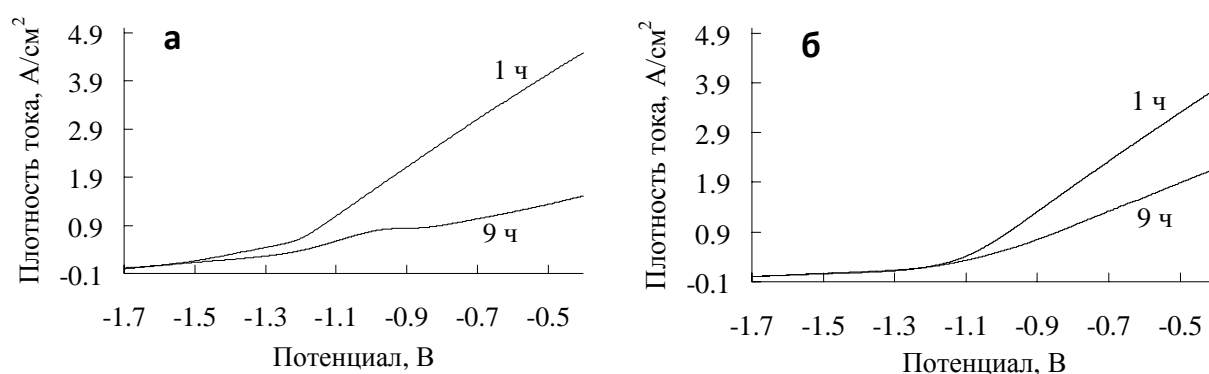


Рис. 17. Вольтамперограммы исследуемых сталей после 1 и 9 ч в NaCl–KCl при 750 °C (а – 12X18H10T, б – 03X17H14M3)

На рис. 18 представлены циклические вольтамперограммы исследуемых сталей после 9 ч выдержки в расплаве NaCl–KCl.

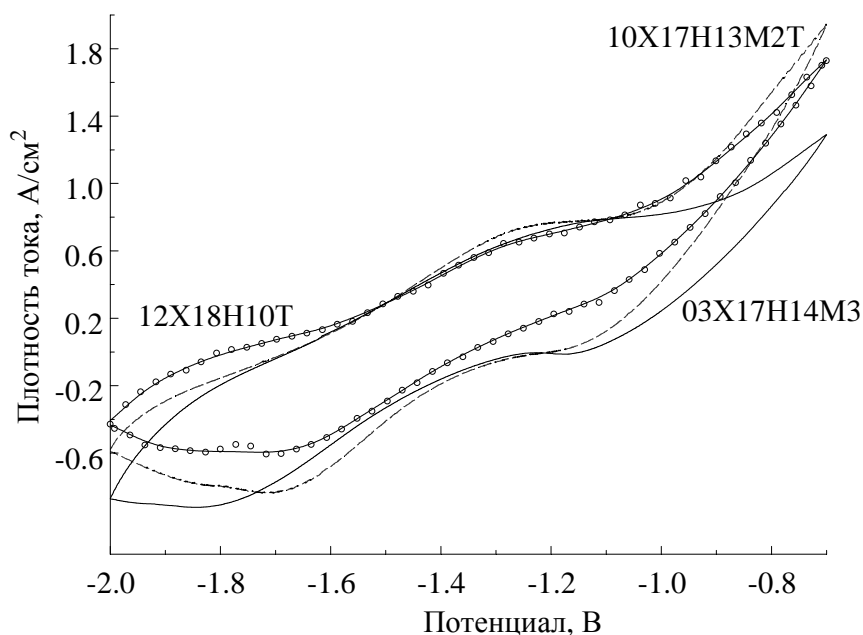


Рис. 18. Циклические вольтамперограммы исследуемых сталей после 9 ч выдержки в расплаве NaCl–KCl при 750 °C, скорость развертки 0.2 В/с

На анодной кривой наблюдаются две волны при значениях  $-1,8$  В,  $-1,3$  В и перегиб при  $-1,1$  В. На основании полученных ранее данных можно заключить, что первая волна соответствует растворению хрома, вторая – наложению на растворение хрома ионизации железа. При достижении значения потенциала  $-1,1$  В начинается совместное растворение хрома, железа и никеля. Согласно измеренным потенциалам коррозии исследуемых сталей ( $-1.74$  –  $-1.66$  В) и, учитывая электрохимический характер коррозионных процессов, можно сделать вывод о том, что при выдержке образцов в расплаве  $\text{NaCl-KCl}$  преимущественно корродирует хром и железо, что подтверждает ранее полученные результаты.

### **Заключение**

Исследованы коррозионные свойства рассматриваемых сталей и сплавов в эквимольной смеси  $\text{NaCl-KCl}$ , в урансодержащих расплавах  $\text{NaCl-KCl-UCl}_3$ ,  $\text{NaCl-KCl-UCl}_4$ . В данных солевых средах определены скорости и механизмы коррозии заявленных сплавов на основе никеля и сталей на основе железа. Подтвержден электрохимический характер взаимодействия расплавов со сплавами.

Показано, что в данных солевых системах аустенитные стали на основе железа демонстрируют высокую скорость коррозии и значительную глубину проникновения межкристаллитной коррозии. Эти факты позволяют заключить, что данные материалы малоперспективны для использования в качестве конструкционных материалов, предназначенных для работ с галогенидными расплавленными солями.

Показано, что скорости коррозии сплавов на основе никеля имеют более низкие скорости коррозии, в ряде случаев характер разрушения образцов – сплошной, следовательно, существенно упрощается прогнозирование на длительную эксплуатацию, а также организация способов защиты от коррозии в расплавах.

Для ряда никелевых сплавов обнаружено явление пассивации поверхности, что приводит к существенному снижению скорости коррозии. Данное явление требует детального изучения и определения условий воспроизводимости. В случае успешного решения этой задачи, может быть предложен простой и эффективный способ защиты от коррозии в солевых расплавах.

На сегодняшний день перспективными материалами для создания жидкосолевого ядерного реактора представляются сплавы на никелевой основе с высоким содержанием молибдена. Однако их использование без предварительной обработки в более сложных солевых системах, таких как расплавы, содержащие не только топливо, но и продукты деления, необходимо тщательно и глубоко исследовать.



## Литература

1. Шишков М. М. Марочник сталей и сплавов. – 3-е изд., доп. – Донецк: Юго-восток, 2002. – 456 с.
2. Haynes International. [www.haynesintl.com](http://www.haynesintl.com).
3. Суперсплавы II / Под ред. Ч.Т. Симса. – М.: Металлургия, 1985. – Кн. 1, – 384 с.
4. Ульянин Е.А. Коррозионностойкие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1991. – 256 с.
5. Погодин В.П., Богоявленский В.Л., Сентюрев В.П. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющей сталей в водных средах. – М.: Атомиздат, 1970. – 424 с.
6. Озеряная И.Н. [и др.]. Особенности коррозии металлов в расплавленных галогенидах и карбонатах. Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее. – М.: Наука, 1973. – с. 76-83.
7. Смирнов М.В., Озеряная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии. – Защита металлов, 1978, 14, № 3. – с. 171-209.
8. Абрамов А.В., Половов И.Б., Ребрин О.И., Денисов Е.И. Коррозия аустенитных сталей в эквимольной смеси NaCl–KCl. – Расплавы, 2012, № 5. – с. 14-22.
9. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
10. E.L. Hall, C.L. Briant Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic stainless steels. – Metallurgical and Materials Transactions A, 1984, 15 (5). – p. 793-811.
11. B. Weiss, R. Stickler. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. – Metallurgical and Materials Transactions B, 1972, 3 (4). – p. 851-866.
12. M.G. Pujar [et al.]. Assessment of intergranular corrosion (IGC) in 316(N) stainless steel using electrochemical noise (EN) technique Steels. – Corrosion Science, 2009, Vol. 51. – p. 1707-1713.
13. A. Redjaïmia [et al.] Morphology, crystallography and defects of the intermetallic  $\chi$ -phase precipitated in a duplex ( $\delta + \gamma$ ) stainless steel.– Journal of Materials Science, 2004, 39 (7). – p. 2371-2386.
14. Kasper J.S. The ordering of atoms in the chi-phase of the iron-chromium-molybdenum system. – Acta Metallurgica, 1954, 2 (3). – p. 456-461.
15. J.-M. Joubert, M. Phejar. Crystal chemistry and Calphad modelling of the  $\chi$  phase. – Progress in Materials Science, 2009, 54 (7), P. 945–980.

16. Volkovich V. A., Vasin B. D., Tropin O. A., Danilov D. A., Raspopin S. P. Spectroelectrochemical study of molybdenum containing chloride melts. – Russ. Metallurgy, 2010, Iss. 2. – p. 150-153.
17. Gruen D. M., McBeth R. L. The coordination chemistry of 3d transition metal ions in fused salt solutions. – Pure Appl. Chem., 1963, **6**, № 1. – p. 23-47.

### **Апробация работы**

Результаты выполненных работ были представлены на международной конференции ACTINIDES 2013, Карлсруэ, Германия, 21 – 26 июля 2013 г., III Международной конференции по химии и химической технологии, Ереван, Армения, 16 – 20 сентября 2013 г., XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), Екатеринбург, 16 – 20 сентября 2013 г. По результатам работы опубликовано три тезиса докладов, на данный момент готовятся статьи в журнал «Расплавы».

По результатам работы была подготовлена презентация, представленная на 3-ем немецко-русском Научном Соревновании «Science Slam» 13 сентября в г. Берлине, Германия, где студент ФТИ Баженов Александр Владимирович одержал победу.

## Приложение

Тезисы докладов XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием)

УДК 620.193.013

### КОРРОЗИЯ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ В УРАНСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© А. В. Абрамов, А. В. Баженов, И. Б. Половов, О. И. Ребрин,  
В. А. Волкович, Д. С. Мальцев, 2013

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента  
России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия, abramov.urfu@mail.ru

Согласно дорожной карте мирового развития атомной энергетики жидкосолевой реактор с пристанционным уран-ториевым ядерно-топливным циклом является одним из шести инновационных реакторных конструкций. Для развития концепции солевого ядерного реактора и ее реализации необходимо осуществить подбор стойких конструкционных материалов в урансодержащих солевых расплавах.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны коррозионностойкие никелевые сплавы ХН65МВУ, Hastelloy N, Hastelloy B-3, коррозионностойкие стали: 12Х13 (жаропрочная ферритно-мартенситная дуплекс-сталь), 08Х17Т (жаростойкая ферритная сталь), 12Х18Н10Т и 03Х17Н14М3 (аустенитные стали). Исследования осуществляли при 750 °С в электролите NaCl-KCl- $UCl_3$  с содержанием урана 1 мас. %.

Скорости коррозии исследуемых материалов в расплаве NaCl-KCl- $UCl_3$  при 750 °С после 30 часов выдержки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Скорости коррозии материалов в NaCl-KCl- $UCl_3$

Марка сплава	Скорость коррозии		Глубина коррозии, мкм
	г/(м <sup>2</sup> ·ч)	мм/год	
12Х18Н10Т	0,29	0,27	80–100
03Х17Н14М3	0,30	0,29	5–20
12Х13	0,18	0,19	13–20
08Х17Т	0,29	0,33	20–45
ХН65МВУ	0,18	0,18	12–16
Hastelloy N	0,06	0,06	14–17
Hastelloy B-3	0,02	0,02	–

Характер разрушения аустенитных сталей 12Х18Н10Т и 03Х17Н14М3 в хлоридных расплавах NaCl-KCl- $UCl_3$  является межкристаллитным. Согласно рентгеноспектральному микроанализу в результате термовлияния по границам зерен сталей образуются карбидные и интерметаллидные фазы (преимущественно карбиды хрома и сигма-фазы), что приводит к образованию микрогальванических пар и последующему растворению их анодных зон. Различная глубина проникновения коррозии (рис. 1) объясняется различным содержанием углерода в сталях.

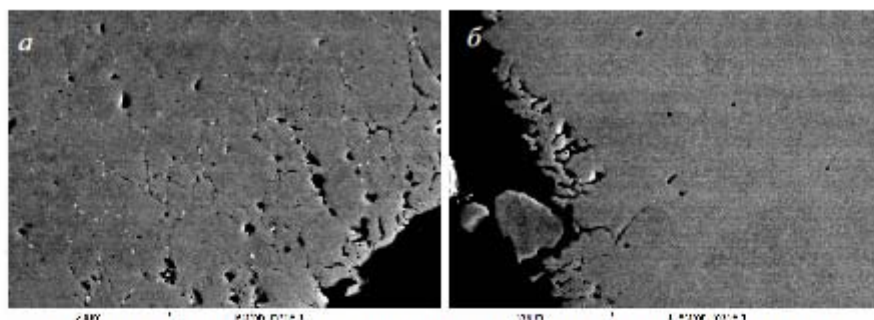


Рис. 1. Характер разрушения аустенитных сталей после контакта с расплавом  $\text{NaCl-KCl-UCl}_3$  в течение 30 ч при  $750^\circ\text{C}$  ( $a$  – 12X18H10T,  $b$  – 03X17H14M3)

Коррозия стали 08X17T в расплаве  $\text{NaCl-KCl-UCl}_3$  при  $750^\circ\text{C}$  протекает в результате окисления наиболее электроотрицательных компонентов стали, таких как хром и марганец, катионами металлов, содержащихся в электролите. Наличие локального межкристаллитного разрушения образцов после 30 часов выдержки в расплаве (рис. 2,  $a$ ) объясняется в данном случае тем, что границы зерен являются дефектными участками кристаллической решетки, которые характеризуются повышенной относительной свободной энергией и диффузионной проницаемостью по сравнению с соответствующими характеристиками тела зерна.

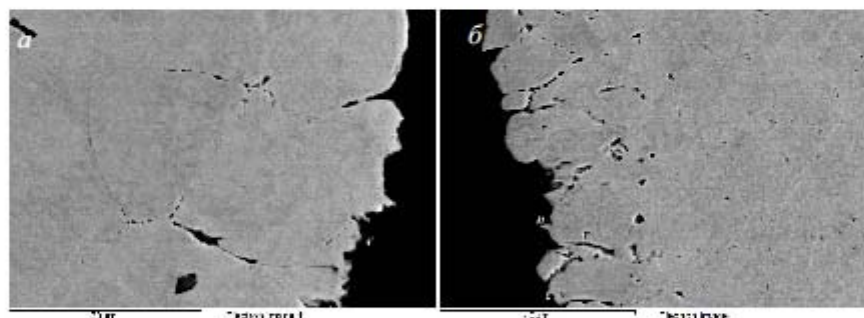


Рис. 2. Характер разрушения аустенитных сталей после контакта с расплавом  $\text{NaCl-KCl-UCl}_3$  в течение 30 ч при  $750^\circ\text{C}$  ( $a$  – 08X17T,  $b$  – 12X13)

Ферритно-мартенситная сталь 12X13 (рис. 2,  $b$ ) подвергается структурным изменениям. В интервале  $730\text{--}850^\circ\text{C}$  происходит аустенизация материала – полиморфное  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращение. Дальнейшая выдержка стали 12X13 при этих температурах приводит к распаду аустенита на ферритно-карбидную смесь. Карбиды в данном случае образуются преимущественно по границам зерен в виде фаз  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . В результате данных структурных превращений приграничные зоны в стали 12X13 обедняются по хрому и при контакте с электролитом  $\text{NaCl-KCl-UCl}_3$  растворяются.

Сплавы на никелевой основе содержат до 27 мас.% молибдена, который наряду с никелем обладает наиболее высоким условным стандартным



«электродным потенциалом. Это обеспечивает никелевым сплавам значительную электрохимическую стойкость в сравнении со сталями на основе железа. Однако продолжительное термическое воздействие также приводит к фазовым превращениям в данных материалах. По границам зерен всех исследуемых никелевых сплавов в процессе выдержки при 750 °С образуются избыточные фазы, предположительно, интерметаллические  $\mu$ -фазы. В результате при длительном контакте с электролитом у никель-хром-молибденовых сплавов (ХН65МВУ, Hastelloy N) развивается межкристаллитная коррозия (рис. 3, а). Образцы никель-молибденового сплава Hastelloy В-3 также испытывают фазовые превращения вдоль границ зерен, однако их масса практически не убывает в процессе контакта с расплавом. Металлографический анализ показал, что поверхностный слой данного материала после контакта с расплавом покрыт тонким слоем, обогащенным до 70 мас.% по молибдену (рис. 3, б), который, по-видимому, выполняет защитные функции, пассивируя сплав.

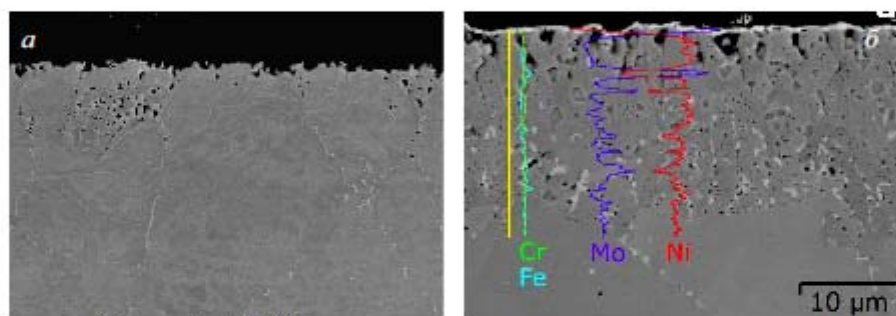


Рис. 3. Характер разрушения никелевых сплавов после контакта с расплавом  $\text{NaCl-KCl-UCl}_3$  в течение 30 ч при 750 °С (а – ХН65МВУ, б – Hastelloy В-3)

Таким образом, перспективным конструкционным материалом для урансодержащих хлоридных расплавов является сплав Hastelloy В-3. Наблюдаемое явление «самопассивации» сплава Hastelloy В-3 представляет интерес и требует дальнейшего изучения. Остальные исследуемые стали и сплавы не могут быть использованы в качестве конструкционных материалов в урансодержащих хлоридных расплавах.

*Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.*